



372603

SECCION TECNICA	_____
CLASIFICACION I. P. C.	_____
CLASE <u>C-07</u>	_____
SUBCLASE <u>C</u>	_____

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España, se solicita a favor de la Firma -
RUNRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBER--
HAUSEN-HOLTEN, (ALEMANIA), Bruchstr. 219., por: "PROCEDIMIENTO PARA
LA PREPARACION DE GASES ADECUADOS PARA LA OXOSINTESIS."

MEMORIA DESCRIPTIVA

Combinaciones que contienen enlaces dobles de carbono, son
aptas para reaccionar en presencia de catalizadores, en especial de
combinaciones de carbonillo de cobalto, con monóxido carbonico y hi
drogeno. Esta reacción ha encontrado entrada en la tecnica en gran
5 escala bajo el nombre de oxosintesis o hidroformilación y sirve pa-
ra la preparación de aldehidos y alcoholes que contienen un atomo -
de carbono más que las olefinas iniciales (comparese J. Falbe "Sin-
tesis con monóxido carbonico", Springer Verlag Berlin-Heidelberg -
New York, 1.967, pagina 3 y sig.). Generalmente se origina en la --
10 reacción una mezcla de aldehidos isómeros. Sólo en la aplicación de
combinaciones olefinicas simetricas y no isomerizables se forma un
aldehido. Como producto derivado se forma mediante reacciones conti
nuas de los aldehidos y alcoholes acetales, aldoles, esterés y alco
holes de mayor molecularidad, que a base de su comportamiento duran
15 te la ebullición se originan durante el tratamiento de la mezcla de



la reacción como residuo de destilación. Estas partes de mayor grado de ebullición que a menudo se denominan aceite espesado pueden ser transformados solo en parte reducida en producto de valor. Pero además de los aldehidos isomeros que producen generalmente juntos como producto principal no pueden tratarse a continuación todos los isomeros con el mismo excelente resultado., Asi pues representa, por -- ejemplo, el n-butiraldehido que se origina durante la hidroformilación de propileno una valiosa sustancia inicial para numerosas reacciones tecnicas. En cambio no se conseguia hasta el presente conduciría iso-combinación que se origina simultaneamente en cantidades más reducidas a una correspondiente aplicación industrial.--

Por lo tanto surgia el problema de desarrollar un procedimiento que permite transformar tanto las partes componentes de mayor grado de ebullición que se presenta en la oxo-sintesis como -- productos derivados como los aldehidos menos adaptables para la siguiente preparación en tales combinaciones que sean aprovechables -- tecnicamente bajo el punto de vista industrial. Como especialmente prometedor aparecia en relación con ello el propósito de transformar productos derivados y residuales de la oxosintesis con condiciones oxidantes en gases para la sintesis, o sea una mezcla de gas -- constituida por CO y H₂O que despues de la adición de una olefina -- puede ser aplicada nuevamente en la oxosintesis.--

El gas de sintesis empleado para la fabricación de aldehidos de olefinas está constituido generalmente por partes iguales de monoxido carbonico e hidrogeno, pero en algunos casos puede ser ventajoso aplicar hidrogeno en reducido exceso. Para la obtención de alcoholes según el procedimiento oxoico son aplicadas en cambio mezclas de gas muy hidrogenadas, es decir aquellas que contiene hidrogeno y monoxido de carbono al menos en la proporción de 2: 1.--

La fabricación de gas de sintesis se realiza corrientemente mediante gasificación de combustibles sólidos con vapor de agua en presencia o ausencia de oxigeno o de hidrocarburos gaseosos o líquidos mediante reacción con oxigeno en forma libre o ligada. Estos procesos no permiten sin embargo adaptar la composición de las mezclas de gas resultantes a las necesidades que varian de una manera



sencilla; más bien son necesarias fases de proceso especiales para regular las concentraciones CO y H₂ deseadas. Por lo tanto existía además el problema de desarrollar un procedimiento que hacia posible preparar sin procesos adicionales en gas de síntesis en la composición cada vez adecuada para la hidroformilación.-

Según las investigaciones de S.K. Ho, Roy A 276 (1967), 278 292 se obtiene en la disociación termica de butiraldehido preferentemente propano, monoxido de carbono e hidrógeno. Como producto derivado se origina propileno, el que, igual como otras olefinas, impide la disociación de butiraldehido y hacen muy difícil una realización de este proceso termico.-

Tambien a la descomposición catalitica de isobutiraldehido que se forma propileno, monoxido de carbono y hidrogeno en presencia de catalizadores de paladio o cobre (comparece H.J. Hagemeyer, G C: De groes. The Chemistry of Isobutyraldehyde, Tennessee Eastman Comp 1.954, página 55) se da solo una importancia reducida, ya que los catalizadores pierden ya dentro del corto tiempo su actividad. Además de ello resulta extremadamente inconveniente la siguiente hidrogenación del propileno, originado al principio, en propano de menor valor, por lo que se perderá para la reacción en la oxosíntesis tanto el propileno como el hidrogeno.-

Se ha encontrado ahora que para la fabricación de un gas de síntesis que contiene monoxido de carbono e hidrogeno y es adecuada para la aplicación en la oxosíntesis se procede mediante disociación catalitica de sustancias iniciales que contienen carbono de tal manera que se reaccionan como productos iniciales productos derivados y residuales de las reacciones de la hidroformilación a temperaturas entre 600 y 900°C sin presión o a alta presión en presencia de vapor de agua y anhídrido carbonico sobre catalizadores que contienen níquel.-

Para la fabricación de un gas de síntesis constituido por aproximadamente iguales porciones en volumen de monoxido de carbono e hidrogeno ha dado buen resultado el que se realiza la reacción catalitica en presencia de al menos 1,5 mol de vapor de agua por atomo gr.de carbono de las sustancias iniciales y al menos 1,6 mol de anhi



drido carbonico por atomo gr. de carbono de las sustancias inicia--
les.-

90 Como productos derivados y residuales de la oxosintesis -
entran en consideración en particular para el siguiente tratamiento
isoaldehidos no adaptables asi como los residuos de la destilación
constituidos preferentemente por alcoholes, acetales, aldolenos y es
teres de grados superiores que se originan durante la elaboración -
de la mezcla de reacción.-

95 Condición previa y decisiva para lograr la disociación de
tro del margen de temperatura necesario de 600 hasta 900°C es la --
presencia de vapor de agua. De este modo se asegura una actividad -
uniforme del catalizado incluso para largo tiempo, de modo que re-
sulta posible una realización continua del procedimiento. Contrario
a la disociación de hidrocarburos que puede efectuarse solo en pre-
100 sencia de al menos 3 moléculas de vapor de agua por atomo gr. de -
carbono y que consecuentemente da por resultado como producto de --
reacción siempre una mezcla de gas muy hidrogenada, puede reducirse
en el procedimiento de la invención considerablemente el volumen mí-
nimo de vapor que impide una separación de carbono mediante adición
105 de anhídrido carbonico. Mediante variación de las cantidades de va-
por y anhídrido carbonico puede ser variada la composición del gas
separador producido de los productos derivados y residuales de la -
hidroformilación y adaptada asi a las necesidades en cada caso.-

110 Preferentemente se efectua la reacción en presencia de 1,
5 hasta 2,5 mol de vapor de agua y 1,6 hasta 3 mol de anhídrido car-
bonico referidos cada vez a un atomo gr. de carbono en las sustan--
cias iniciales. La velocidad local a la que los productos iniciales
son conducidos por el catalizador dispuesto como lecho sólido es am-
pliamente variable. Independientemente de la presión aplicada se es-
115 tablece el equilibrio de gas durante una permanencia de 0,40 segun-
dos, aun cuando se ha demostrado conveniente una permanencia de 1,0
hasta 2,0 segundos.-

Según una forma de realización preferida del proceso pro-
puesto por la invención se aplican temperaturas de 700 hasta 800°C.

120 La reacción de los productos derivados y residuales proce-
dente de las reacciones de la hidroformilación puede efectuarse se-



125 gún la invención tanto sin presión como a elevada presión. Muy bien
ha resultado un margen de presión de 15 hasta 25 atmosferas. Sin em
bargo hay que tener en cuenta que en la aplicación de una presión -
130 elevada se aumenta el contenido de hidrocarburos saturados, especial
mente de metano en el gas de reacción en comparación al metodo ope
ratorio sin presión. Mientras que al desarrollarse la reacción sin
presión se origina en la mezcla de monoxido e hidrogeno resultante
en lo máximo 0,8% de hidrocarburo saturado, el contenido de hidro--
135 carburo puede subir en la disociación a presión hasta el 3%, de mo
do que será necesaria una disociación secundaria.-

El metodo operatorio de la invención es realizado con - -
aplicación de catalizadores de niquel resistentes a vapor de agua.-
Buen resultado han dado los catalizadores que contienen 2 hasta 25%
135 de niquel sobre las corrientes sustancias portadoras como oxido alu
minico, oxido magnesico y además eventualmente unos activadores y -
aglutinantes, por ejemplo cemento. Resultados particularmente favo
rables fueron conseguidos con catalizadores que tienen un contenido
de niquel de 5 hasta 20%.-

140 La realización operatoria del procedimiento según inven--
ción se desarrolla extremadamente sencilla. La reacción puede efec
tuarse por ejemplo en un reactor tubular de tipo de construcción co
rriente, en que va dispuesto el catalizador. Con el fin de garanti
zar un perfecto control de la temperatura, es conveniente calentar
145 el producto inicial junto con el vapor de agua y el anhídrico carbo
nico en un precalentador hasta 500 y 650°C.-

El anhídrico carbonico añadido en el curso de la reacción
disociadora es reaccionado en parte. El consumo de anhídrico carbo
nico depende del tipo de la sustancia inicial y es de unos 0,40 has
150 ta 50 Nm³ de anhídrico carbonico por cada kilo de sustancia inicial.

El gas de escisión caliente que abandona el reactor es re
frigerado y liberado a continuación en un separador de agua separa
do por condensación.- Anhídrido carbonico no variado es separado de
modo conocido, por ejemplo mediante lavado en potasa y etanolamina.
155 Despues de la desorción del liquido de lavado el anhídrico carboni
co puede ser retornado al reactor de disociación. Puesto que los --



productos iniciales empleados según el procedimiento de la invención son libres de azufre, no es necesaria ninguna desulfuración del gas de escisión.-

160 Ventajas particulares ofrecen el procedimiento de la invención, cuando se emplean sustancias iniciales las que son productos -
derivados y residuales de la hidroformilación de propileno. Generalmente estos son suficientes estos productos originados durante la --
reacción de una cantidad determinada de propileno para la obtención
165 de todo el gas de síntesis que sea necesario para la hidroformilación de igual cantidad de propileno y además para cubrirla energía necesaria para la producción del gas. Por lo tanto no es necesario, añadir gas de síntesis de otras fuentes.-

El método operatorio según invención encuentra empleo, como se ha dicho, preferentemente para la producción de gas de síntesis para la oxosíntesis. Sin embargo el mismo puede ser aplicado siempre donde se necesiten mezcla de gas que contengan hidrogeno y oxido de carbono.-

175 Los siguientes ensayos descritos en los ejemplos 1 hasta 3 fueron realizados en un tren de aparatos constituidos por un precalentador, un reactor, refrigerador, separador y analizador.-

Ejemplo 1º.

En un precalentador fueron vaporizados en común cada hora 48 gr de - isobutiraldehido y 88 gr de agua (esto corresponde a 1,83 mol de agua
180 por atomo-gr de hidrocarburo de aldehido) y calentados junto con 116 hasta 117 N1 de CO₂ hasta una temperatura de 550°C. La mezcla fué --
conducida a presión atmosférica desde arriba hacia abajo a través de un tubo reactor de acero especial (longitud 540 mm, diametro 32mm) -
perpendicular lleno de catalizador. El catalizador fué empleado con
185 un granulado un granulado de 6 hasta 10 mm y tenia en estado formado la siguiente composición:

18,5% de níquel
8,3% de magnesio
16,8% de aluminio
16,5% de SiO₂

190

Resto: oxido de hierro, oxido calcico y alcalis.-

El volumen del suministro al catalizador fué elegido de --

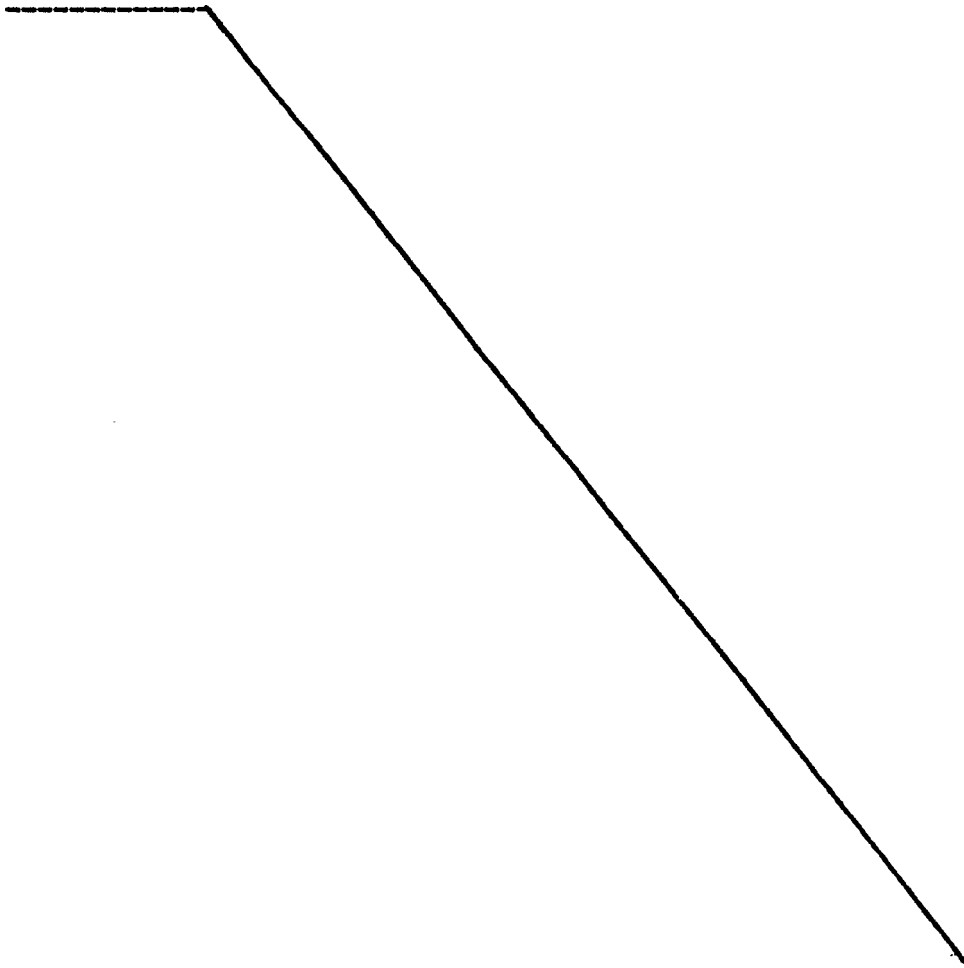


tal manera que la mezcla de izobutiraldehído - vapor de agua entró - en contacto con el catalizador a una temperatura a una temperatura - de 630 hasta 650°C, mientras que la temperatura máxima en el cataliza dor y la temperatura de salida del gas del producto era de 800 hasta 810°C. Tal distribución de temperatura estaba dada en la entrada de 220 hasta 230 ml de contacto.-

A continuación los productos de la escisión y el vapor excedente fueron refrigerados en un refrigerador intenso hasta 0-2°C, - siendo condensada el agua. Puesto que la disociación resultó completa el agua separada no contenía sustancias orgánicas algunas.-

Incluso después de duraciones de varios cientos de horas - no se observaba sobre el catalizador ninguna separación de negro de humo.

Los resultados de los ensayos aparecen en la siguiente -- tabla.-



1 8 1

131



TABLA

Ensayo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<u>Sustancias introducidas</u>									
kg de H ₂ O/kg de isobutiraldehido	1,83	1,90	1,93	2,06	2,08	2,11	2,91	2,91	2,98
Nm ³ de CO ₂ /kg de isobutiraldehido	2,43	2,53	2,59	2,52	2,58	2,85	4,10	3,69	3,44
kg de isobutiraldehido /kg de catalizador . hora	0,22	0,14	0,18	0,13	0,14	0,13	0,14	0,14	0,13
<u>Volumen de producción/kg en C4 al en Nm³</u>									
H ₂	1,66	1,70	1,66	1,69	1,77	1,73	1,68	1,74	1,77
CO	1,65	1,63	1,66	1,63	1,55	1,59	1,65	1,58	1,56
CO ₂	2,04	2,13	2,16	2,09	2,18	2,45	3,67	3,29	3,04
CH ₄	0,032	0,022	0,027	0,022	0,028	0,023	0,035	0,026	0,032
Producción de gas total (Nm ³)	5,382	5,482	5,507	5,432	5,528	5,793	7,035	6,636	6,402
<u>Composición del gas en %</u>									
H ₂	30,8	31,0	30,1	31,0	32,0	29,9	23,8	26,2	27,6
CO	30,7	29,7	30,1	30,1	28,1	27,4	23,5	23,8	24,3
CO ₂	37,9	38,9	39,3	38,5	39,4	42,3	52,2	49,6	47,6
CH ₄	0,6	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5



Ejemplo 2º

210 Correspondiente al método operatorio descrito en el ejemplo 1º fueron reaccionados cada hora 53,5 gr de un aceite espesado (análisis elemental: carbono 69,18%, hidrogeno 12,12% peso molecular mediano 192) procedente de la hidroformilación de propileno con vapor de agua y CO₂ sobre 250 ml de Ni-contacto.-

215 En dos ensayos fueron obtenidos los siguientes resultados refiriendose las cantidades introducidas y los volúmenes de producción de gas a 1 kg de aceite espesado:

	<u>Entrada</u>	<u>Entrada</u>
	1 kilo de aceite espesado	1 kilo de aceite espesado
	2,52 kg de H ₂ O	3,10 kg de H ₂ O
220	3,440 Nm ³ de CO ₂	4,484 Nm ³ de CO ₂
	Consumo en CO ₂ = 0,472 Nm ³	Consumo en CO ₂ : 0,524 Nm ³

	<u>Análisis del gas del producto</u>		<u>Análisis del gas del producto</u>	
	H ₂	1,570 Nm ³ 24,1%	H ₂	1,700 Nm ³ 22,7%
	CO	1,655 Nm ³ 25,5%	CO	1,766 Nm ³ 23,6%
225	CO ₂	3,168 Nm ³ 48,7%	CO ₂	3,960 Nm ³ 53,0%
	CH ₄	0,122 Nm ³ 1,7%	CH ₄	0,053 Nm ³ 0,7%

Ejemplo 3º

230 A condiciones, como descritas en el ejemplo 1º fué disociado un aceite espesado procedente de la hidroformilación de etileno. Este aceite espesado representaba una mezcla de combinaciones de mayor punto de ebullición y tenía la siguiente análisis elemental: Carbono 66,12%, hidrogeno 11,42%, peso molecular mediano 213.-

Entrada

235 1 kg de aceite espesado
1,815 kg de H₂O
2,650 Nm³ de CO₂
Consumo en CO₂ : 0,470 Nm³

Análisis del gas del producto

	H ₂	1,583 Nm ³ 28,9%
240	CO	1,660 Nm ³ 30,3%
	CO ₂	2,180 Nm ³ 39,8%
	CH ₄	0,044 Nm ³ 0,8%



245 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la --
presente invención, se hace constar que en la misma podrán ser va--
riables los materiales formas dimensiones y en general aquellos otros
detalles accesorios o secundarios que no alteren, cambien ni modifi-
quen la esencialidad propuesta.*

250 Los terminos en que queda redactada esta memoria son cier-
tos y fiel reflejo del objeto descrito, debiendose interpretar en -
un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.-

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y --
explotación exclusiva de:

255 1ª.- Procedimiento para la preparación de gases adecuados para la -
oxosíntesis, que contienen monóxido carbónico e hidrógeno, mediante
la disociación catalítica de productos iniciales que contienen car-
bano, caracterizado porque se reaccionan como sustancias iniciales,
productos derivados y residuales procedentes de las reacciones de -
la hidroformilación a temperaturas de 600 hasta 900°C sin presión -
260 o a elevada presión en presencia de vapor de agua y anhídrido car--
bónico sobre catalizadores que contienen níquel.-

265 2ª.- Procedimiento para la preparación de gases adecuados para la -
oxosíntesis, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la reac-
ción es efectuada en presencia de, al menos, 1,5 mol de vapor de --
agua por átomo gr de carbono en las sustancias iniciales y al menos
1,6 mol de anhídrido carbónico por átomo gr de carbono de las sus--
tancias iniciales.-

270 3ª.- Procedimiento para la preparac-i-ón de gases adecuados para la
oxosíntesis, según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque -
la reacción tiene lugar en presencia de 1,5 hasta 2,5 mol de vapor
de agua por átomo gr de carbono de las sustancias iniciales.-

275 4ª.- Procedimiento para la preparación de gases adecuados para la -
oxosíntesis, según reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizados por
que la reacción tiene lugar en presencia de 1,6 hasta 3,0 mol de an-
hídrido carbónico por átomo gr de carbono de las sustancias inicia-
les.-

5ª.- Procedimiento para la preparación de gases adecuados para la -



- oxosíntesis, según reivindicaciones 1ª hasta 4ª, caracterizado por--
que la reacción es efectuada a 700 hasta 800°C.-
- 280 6ª.- Procedimiento para la preparación de gases adecuados para la -
oxosíntesis, según reivindicaciones 1ª hasta 5ª, caracterizado por-
que la reacción es efectuada a presiones hasta 30 atmosferas, prefe-
rentemente de 15 a 25 atmosferas.-
- 285 7ª.- Procedimiento para la preparación de gases adecuados para la -
oxosíntesis, según reivindicaciones 1ª hasta 6ª, caracterizado por-
que se aplican catalizadores de níquel que contienen 2 hasta 25% de
níquel, en especial 5 hasta 20% de níquel, así como sustancias so-
portes y además de ellos eventualmente activadores y aglutinantes.-
- 290 8ª.- Procedimiento para la preparación de gases adecuados para la -
oxosíntesis, según reivindicaciones 1ª hasta 7ª, caracterizado por-
que se emplean como sustancias iniciales los productos derivados y -
residuales que se originan en la hidroformilación de propileno.-
- 9ª.- " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE GASES ADECUADOS PARA LA
OXOSINTESIS."

Consta la presente memoria descriptiva
de once hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

Madrid, 16 OCT 1969

RODOLFO DE LA TORRE
P. P.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'José Pérez Collado'. The signature is fluid and somewhat stylized, with a large loop at the end.

José Pérez Collado